

Optische Untersuchungen über die Halbleitereigenschaften von As- und Zn₃As₂- Schichten

Harbeke, Günter
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 7, 1955, S. 36-45



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Optische Untersuchungen über die Halbleitereigenschaften von As- und Zn_3As_2 -Schichten

Von Günter Harbeke und Günter Lautz

Mit 5 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Summary: One of the fundamental constants of semiconductors is the energy gap ΔE between the top of the valence band and the bottom of the conduction band. For its determination electrical and optical methods are equally convenient. In this paper the authors report on optical measurements of ΔE on thin layers of As and some Zn-As-alloys. X-ray- and optical investigations on these layers, produced in high vacuum, confirm their crystalline structure, their homogeneity and in the case of Zn_3As_2 the formation of the compound Zn_3As_2 . The optical constants of As and Zn_3As_2 are calculated by means of the Maxwell-theory from reflection- and transmission-curves in the spectral region from 0,5 to 2,7 μ . Assuming the threshold wavelength belonging to an absorption constant $K = 1 \text{ mm}^{-1}$ the authors obtain for As $\lambda_g = 1,16 \mu$ corresponding to $\Delta E = 1,07 \text{ eV}$ and for Zn_3As_2 $\lambda_g = 2,44 \mu$, which corresponds to 0,51 eV. The experimental results are discussed in comparison with previous electrical and optical measurements on the amorphous As.

Die experimentelle Halbleiterforschung strebt an, die Meßergebnisse an einzelnen Substanzen auf einige wenige Halbleiterkonstanten zurückzuführen. Mit Hilfe allgemeiner Gesetzmäßigkeiten lassen sich dann bei alleiniger Kenntnis dieser Stoffkonstanten Voraussagen über die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen, ihre Beweglichkeit, ihre Lebensdauer u. a. treffen. Eine der wesentlichsten Grundgrößen ist dabei der Bandabstand, d. h. jene Aktivierungsenergie ΔE , die man einem Valenzelektron zuführen muß, um es aus seiner innerkristallinen Bindung zu befreien. Dabei sind heute allgemein drei verschiedene Bestimmungsmethoden gebräuchlich; so kann man das ΔE aus der Leitfähigkeits-Temperatur-Abhängigkeit, der photoelektrischen Empfindlichkeit und aus dem Absorptionsspektrum bestimmen. Die optischen Methoden erlauben allgemein eine genauere Bestimmung des Bandabstandes, ihre Ergebnisse weichen aber auch auf Grund des *Franck-Condon*-Prinzips [1] grundsätzlich von denen der elektrischen Methode ab. Die Abtrennung eines Elektrons durch ein auffallendes Lichtquant in einem isotropen Halbleiter verläuft so schnell, daß sich die umgebenden Ionen in dieser Zeit praktisch nicht bewegen. Das Ladungsgleichgewicht ist aber gestört, und die Ionen müssen sich anschließend in neue Gleichgewichtspositionen schieben. Die hierzu notwendige Energie ist die Differenz zwischen optischer und thermischer Aktivierungsenergie. Die Differenz ist naturgemäß am größten bei heteropolaren Kristallen, da deren Gitter einen weit stärkeren Coulomb-Bindungsanteil besitzen als Atomgitter und die Gleichgewichtsstörung bei Abtrennung eines Elektrons entsprechend größer ist. Als weitere Ursache für die Unterschiede zwischen den aus Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven und einer der optischen Messungen ermittelten ΔE -Werten folgt aus der Halbleitertheorie, daß die elektrische Methode grundsätzlich das ΔE für $T = 0^\circ \text{K}$

ergibt, während die letztgenannten Experimente den bei der Meßtemperatur vorliegenden Bandabstand liefern. Da ΔE in geringem Maße von der Temperatur abhängt, sind systematische Abweichungen plausibel. Schließlich bleibt zu bemerken, daß Anisotropien der Bandstruktur zu erheblichen Diskrepanzen zwischen optischer und thermischer Aktivierungsenergie führen können.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die ΔE -Bestimmung aus optischen Absorptionsmessungen an dünnen As- und Zn_3As_2 -Aufdampfschichten berichtet werden.

1. Herstellung der Aufdampfschichten

Die Schichten wurden in einer Hochvakuumapparatur ohne Hähne und Schiffe bei einem Druck von 10^{-7} Torr hergestellt [2]. Das Material wurde dabei aus direkt geheizten Wolframwendeln auf Quarzträger von 1 mm Dicke aufgedampft. Zum Auffangen der anfangs verdampfenden Verunreinigungen und Oxyde der Oberfläche diente ein Schirm, der zu Beginn des eigentlichen Aufdampfprozesses von außen magnetisch zurückgezogen werden konnte.

Wegen des hohen Dampfdrucks des Arsens war es nicht möglich, die stöchiometrisch zusammengeschmolzene Verbindung Zn_3As_2 unzersetzt aufzudampfen; diese Schichten wurden entweder durch sukzessives Aufdampfen von Zink und Arsen mit anschließender Temperung oder durch gleichzeitiges Verdampfen beider Elemente aus zwei Wendeln hergestellt. Die Wendel mit Zink war dabei seitlich angebracht, so daß längs der Schicht ein Zn-Konzentrationsgefälle entstand. Die Stelle, an der beide Elemente im stöchiometrischen Verhältnis vorlagen, konnte durch die Absorptionsmessungen gefunden und röntgenographisch bestätigt werden.

2. Untersuchungen über die Struktur der Schichten

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen können wir sicherstellen, daß die Arsenmodifikation in den Schichten von den Aufdampfbedingungen abhängt. Bei hohen Aufdampfgeschwindigkeiten tritt die rhomboedrische Kristallform auf, und die Schichten haben eine spiegelglatte, gut reflektierende Oberfläche. Bei kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten bildet sich eine amorphe Modifikation, und die Schichten sehen mattgrau und stumpf aus. Diese Erscheinung ist energetisch leicht zu erklären. Die Atome treffen in statistischer Verteilung auf der Oberfläche auf. Nach den Überlegungen von Kossel [3] und Stranski [4] wächst der Kristall hauptsächlich an bestimmten, energetisch ausgezeichneten Wachstumsstellen. Insbesondere ist auch experimentell sichergestellt, daß der Kristall bevorzugt zweidimensional wächst, indem zunächst angefangene Netzebenen bzw. Gruppen von Netzebenen aufgefüllt werden, bevor die Bildung neuer Netzebenen begonnen wird. Für diese Platzwechselvorgänge wie auch für das Einschwingen in den Gitterplatz selbst wird Energie verbraucht. Im vorliegenden Fall ist sie in Form von kinetischer Energie vorhanden, wenn die Atome bei genügend hohen Aufdampfgeschwindigkeiten mit noch relativ hoher Geschwindigkeit auftreffen. Ist die Energie der an-

kommenden Atome klein, so findet nur eine schwache Oberflächenwanderung statt, die Netzebenen werden nicht aufgefüllt, und als Folge erhält man eine rauhe, nicht spiegelnde Oberfläche und amorphe Struktur. Die Grenze, bei der die Kristallbildung noch auftritt, liegt bei den eigenen Versuchen bei einer Verdampfungsgeschwindigkeit von etwa 10^{-3} g/sec. Genauer läßt sich die kritische Verdampfungstemperatur angeben; die Pyrometermessungen ergeben Temperaturen zwischen 1000°C und 1050°C , also etwa 400°C über dem Sublimationspunkt des Arsens. Dieser Wert ist unter anderem auch von der Trägertemperatur abhängig. Heizt man z. B. den Quarzträger auf, so kann die Verdampfungstemperatur niedriger gewählt werden, da die am Kondensationsort zur Verfügung stehende thermische Energie den kristallinen Aufbau der Schicht erleichtert.

Die Gitterdaten der rhomboedrischen Modifikation weichen bei den Schichten nicht von den Literaturwerten für das kompakte Material ab [5]. Es läßt sich hieraus zwar eine röntgenographische Dichte bestimmen, die in den mikrokristallinen Bereichen besteht; die Makrodichte ist aber noch von der Packungsdichte dieser Mikrobereiche und der Porosität abhängig.

Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen wird eindeutig bestätigt, daß jeweils eine Stelle einer Schicht des Systems Zn-As aus Zn_3As_2 besteht. Auf den Aufnahmen treten nur die Linien auf, wie sie schon von v. *Stackelberg* und *Paulus* [6] an sublimierten Einkristallen gefunden wurden. Eine Abschätzung der Intensitätsverhältnisse der Interferenzen ergibt, daß die obere Grenze eines möglichen Arsenanteils bei 2% liegt.

3. Optische Messungen

a) Meßanordnung und Auswertung

Die optischen Messungen wurden an Luft vorgenommen, da *Soezima* [7] bei Transmissionsmessungen an sehr dünnen Schichten festgestellt hat, daß beim Arsen im Gegensatz zum Wismut und Antimon bei Messung in Luft oder im Vakuum keine unterschiedlichen Ergebnisse auftreten und eigene Untersuchungen diese Aussagen hinsichtlich der Lage der Grundgitterabsorptionskante bestätigen. So wurde eine Schicht nacheinander im Vakuum und an Luft gemessen und lediglich im langwelligen Bereich der Störstellenabsorption eine Zunahme der Absorption um 2 bis 3% nach dem Einlaß von Luft in die Meßzelle festgestellt. Diese Beobachtungen stehen mit Untersuchungen von *Silverman* und *Levinstein* [8] in Einklang, die an ungleich sauerstoffempfindlicheren PbTe -Schichten nur im Störstellenabsorptionsbereich eine Veränderung um 10% feststellten.

Zur Messung diente ein Doppelmonochromator mit Quarzprismensatz, dessen Trennschärfe $0,0008\ \mu$ für $2,5\ \mu$ Wellenlänge bis $0,0011\ \mu$ für $1\ \mu$ Wellenlänge bei einer Eingangs- und Ausgangsspaltbreite von 0,5 mm betrug. Als Lichtquelle wurden eine Wolframbandlampe im ultraroten oder eine Quecksilberhochdrucklampe im sichtbaren Spektralbereich, als Strahlungsempfänger ein Vakuumthermoelement bzw. eine Selen-Sperrschichtzelle benutzt. Auf eine Eichung der Empfänger konnte verzichtet werden, da nur eine relative Photometrierung ausgeführt und bei hinreichend kleinen Intensitäten nur im Bereich der linearen Empfängercharakteristik gearbeitet wurde.

Zur Messung der Photoströme diene ein Galvanometer mit $5 \cdot 10^{-8}$ A m/mm Stromempfindlichkeit.

Bei den Transmissionsmessungen wurde durch einen Hohlspiegel die Lichtquelle scharf auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Im Spektralbereich von $0,5 \mu$ bis $2,7 \mu$ wurden bei fester Wellenlänge jeweils ein bedampfter und ein unbedampfter Schichtträger vor den Spalt gebracht und das Verhältnis T der durchgelassenen Intensitäten bestimmt.

Zur quantitativen Umrechnung dieser Meßwerte auf die allein interessierende Durchlässigkeit der Aufdampfschicht können wir auf die bekannten Formeln für die durchgelassene Intensität eines Zweischichtensystems zurückgreifen. Dabei gilt [9]

$$J_d = \frac{|\mathfrak{d}_{LT}|^2 |\mathfrak{z}_d|^2 \beta_T^{d_T}}{1 + |\mathfrak{r}_{TL}|^2 |\mathfrak{z}_r|^2 \beta_T^{2d_T} - 2|\mathfrak{r}_{TL}| |\mathfrak{z}_r| \beta_T^{d_T} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_T d_T \cos \chi_T - \delta_{TL} - \xi\right)} \quad (1)$$

wobei J_d die auf die einfallende Strahlung bezogene Intensität, d_T die Schichtdicke des Quarzträgers, n_T der Realteil des Brechungsindex des Trägers, χ_T der Brechungswinkel (bei senkrechter Inzidenz gleich Null), \mathfrak{d}_{LT} und \mathfrak{r}_{TL} die komplexen *Fresnelschen* Schwächungskoeffizienten bedeuten und nachstehende Abkürzungen eingeführt worden sind:

$$\mathfrak{r}_{AB} = \frac{n_A - n_B}{n_A + n_B} = |\mathfrak{r}_{AB}| e^{i\delta_{AB}}, \quad n = n - ik$$

$$\mathfrak{d}_{AB} = \frac{2n_A}{n_A + n_B} = |\mathfrak{d}_{AB}| e^{i\delta_{AB}}, \quad \mathfrak{z}_r = |\mathfrak{z}_r| e^{i\xi}$$

$$\beta_T = e^{-\frac{4\pi k_T}{\lambda}}, \quad \beta = e^{-\frac{4\pi k_s}{\lambda}}$$

$|\mathfrak{z}_d|^2$ und $|\mathfrak{z}_r|^2$ sind bis auf den Faktor $|n_T|$ für $|\mathfrak{z}_d|^2$ die durchgelassene und reflektierte Intensität der auf dem Träger befindlichen Aufdampfschicht. Für sie gilt:

$$|\mathfrak{z}_d|^2 = \frac{|\mathfrak{d}_{SL}|^2 |\mathfrak{d}_{ST}|^2 \beta^d}{1 + |\mathfrak{r}_{SL}|^2 |\mathfrak{r}_{TS}|^2 \beta^{2d} - 2|\mathfrak{r}_{SL}| |\mathfrak{r}_{TS}| \beta^d \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_s d \cos \chi - \delta_{SL} - \delta_{ST}\right)} \quad (2)$$

$$|\mathfrak{z}_r|^2 = \frac{|\mathfrak{r}_{ST}|^2 + |\mathfrak{r}_{SL}|^2 \beta^d - 2|\mathfrak{r}_{SL}| |\mathfrak{r}_{ST}| \beta^d \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_s d \cos \chi - \delta_{SL} - \delta_{ST}\right)}{1 + |\mathfrak{r}_{SL}|^2 |\mathfrak{r}_{TS}|^2 \beta^{2d} - 2|\mathfrak{r}_{SL}| |\mathfrak{r}_{TS}| \beta^d \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_s d \cos \chi - \delta_{SL} - \delta_{ST}\right)} \quad (3)$$

Aus einer Abschätzung folgt, daß der Fehler höchstens 2% beträgt, wenn man statt mit einer endlichen Dicke des Quarzträgers so rechnet, als ob sich die Schicht zwischen Luft und Quarz als unbegrenzten Medien befindet. Dieser Fehler ist in Anbetracht der Unsicherheit anderer physikalischer Parameter wie der Schichtdicke, der Dichte des aufgedampften Materials und

der Streuverluste bei den Reflexionsmessungen durchaus vertretbar. Dann vereinfacht sich J_d zu

$$J_d = \frac{1}{n_T} |\mathfrak{Z}_d|^2 = n_T |\mathfrak{d}_{TL}|^2 T, \quad (4)$$

wobei $T = J_d/J_{dT}$ die durch die Messung ermittelte Transparenz der Schicht ist.

Bei den Reflexionsmessungen fiel das Licht durch eine in der Versilberung des Hohlspiegels ausgesparte Kreisfläche nahezu senkrecht auf die Schicht. Von dieser wurde es auf den Hohlspiegel reflektiert, der dann ein scharfes Bild auf den Eintrittsspalt warf. An die Stelle der Schicht konnte durch Drehung der Halterung ein gleich großer, oberflächenbedampfter Silberspiegel gebracht werden. Das Reflexionsvermögen von Silber ist im untersuchten Spektralbereich 98%, damit ergibt sich R zu

$$R = J_r/J_r(\text{Ag}) \cdot 0,98.$$

b) Messungen am As

Je nach der Schichtdicke findet man zwei Typen von Reflexions- und Transmissionskurven. Wenn die optische Schichtdicke in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegt, treten die nach der Gleichung (2) zu erwartenden

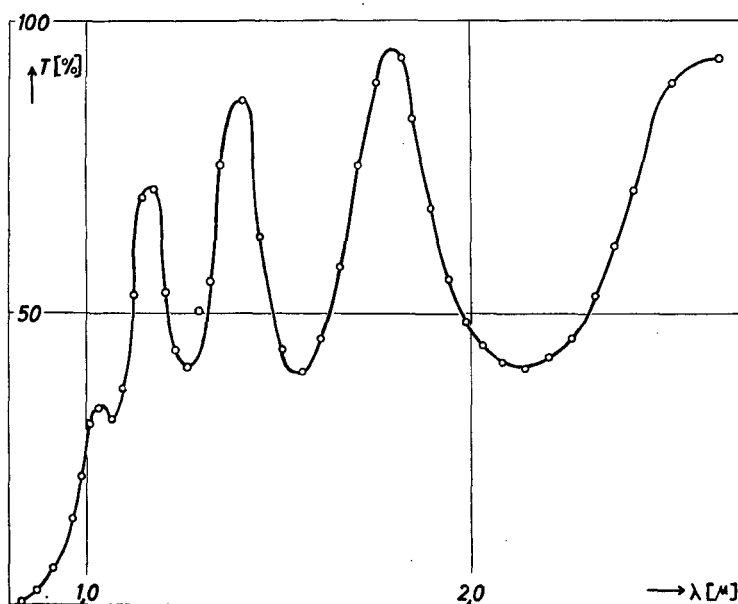


Abb. 1. Transmission einer As-Schicht von 525 $m\mu$ Dicke.

Interferenzerscheinungen auf, die den Verlauf der Transmission wie in Abb. 1 bei einer As-Schicht von 525 $m\mu$ Dicke beeinflussen. Die Kurve hat je 4 Maxima und Minima, aus denen sich der Brechungsindex und seine Dispersion berechnen lassen. Für ein Transmissionsminimum gilt nach Gl. (2):

$$\frac{4\pi n_s d}{\lambda} - \delta_{LS} - \delta_{ST} = (2m + 1)\pi,$$

für ein Maximum

$$\frac{4\pi n_s d}{\lambda} - \delta_{LS} - \delta_{ST} = 2m\pi.$$

(5)

Aus zwei aufeinanderfolgenden Maxima erhält man dann bei geringer Dispersion

$$n_s = \frac{1}{2d} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (6)$$

wenn λ_1, λ_2 die Wellenlängen der beiden Maxima bedeuten. Im Gebiet schwacher Absorption sind die Phasengrößen praktisch Null, so daß n_s aus (5) bestimmbar ist, wenn man die Ordnung m mit Hilfe von (6) einmal festgelegt und die Schichtdicke d ermittelt hat. Ihre Bestimmung erfolgt bei den eigenen Untersuchungen durch Wägung mit einer Fehlergrenze von 0,02 mg, entsprechend

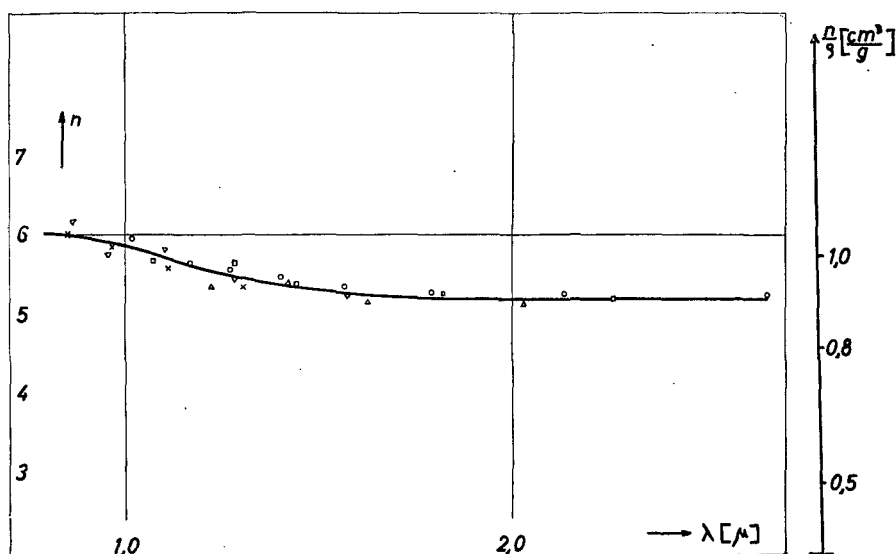


Abb. 2. Brechungsindex von Arsen, gemessen an Schichten von 260 μ (∇), 270 μ (\times), 360 μ (\square), 440 μ (\triangle) und 525 μ (\circ) Dicke

einem prozentualen Fehler von 1% bei den dicksten und etwa 5% bei den dünneren Schichten. Bei starker Absorption erlaubt die Auswertung der Reflexionskurven nach der Interferenzmethode die Berechnung des Brechungsindex. Abb. 2 zeigt die so berechneten Werte für n von 5 Schichten als Funktion der Wellenlänge. An der rechten Seite ist als Ordinate n/ρ aufgetragen, da diesen Meßwerten bei der Unsicherheit der Dichtebestimmung eine höhere Genauigkeit zukommt. In dem Ordinatenmaßstab für n haben wir die Dichte des kristallinen Materials eingesetzt, da dieser ρ -Wert in den mikrokristallinen Bereichen vorliegt, bei 450facher Vergrößerung optisch noch keine Poren zu beobachten sind und die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Re-

flexionskoeffizienten und den nach diesen n -Werten mittels der *Beerschen* Formel berechneten bis in die Absorptionskante hinein befriedigend ist. Gegen einen durch Porosität stark verminderten ρ -Wert spricht ferner, daß im Gebiet der Grundgitterabsorption keine Durchlässigkeit zu messen ist und eine Sinterbehandlung bei 200 °C die Extrema nur um 1 bis 2% verschiebt.

Mit den Werten von n kann der Absorptionsindex k nach Gl. (2) und (4) berechnet werden. Relativ einfach gestaltet sich diese Berechnung in den

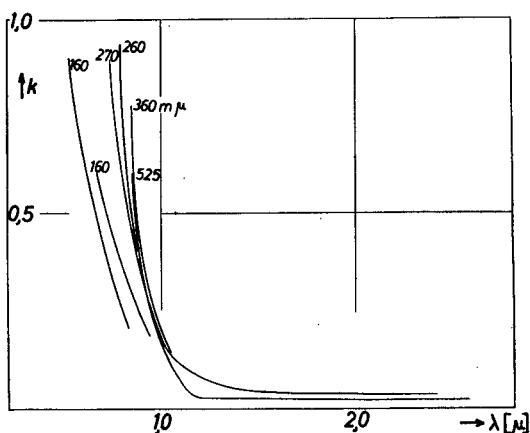


Abb. 3. Absorptionsindex von Arsen, gemessen an Schichten verschiedener Dicke

Extremwerten und Nulldurchgängen der \cos -Funktion bei Transmission und Reflexion. Bei starker Absorption kann man nach der vereinfachten Formel

$$J_d = \frac{16 n_T (n_S^2 + k_S^2)}{[(1 + n_S)^2 + k_S^2] [(n_T + n_S)^2 + k_S^2]} \quad [7]$$

rechnen. In Abb. 3 sind von sechs Schichten die Werte von k über der Wellenlänge aufgetragen. Der Verlauf im langwelligen Gebiet ist bei allen gleich, der Anstieg erfolgt nur bei den dünneren Schichten bei kürzeren Wellen, was einer höheren Aktivierungsenergie entspricht.

c) Messungen am Zn_3As_2

Die Transmissionskurven der Schichten, deren optische Schichtdicke bei $0,5 \mu$ liegt, weisen naturgemäß im Ultraroten keine Interferenzen mehr auf, wie am Beispiel einer $100 \text{ m}\mu$ dicken Schicht aus Zn_3As_2 ersichtlich ist. I zeigt die Durchlässigkeit der zunächst aufgedampften Zinkschicht, II nach dem Aufdampfen von As und III nach einer 36stündigen Temperung bei 200 °C im Hochvakuum. Der Anstieg um 2μ beweist die Bildung einer Verbindung, die nach der Metallographie und den Röntgenstrukturuntersuchungen nur das Zn_3As_2 sein kann. Durch den Temperprozeß sind die wechselseitige Diffusion und die Verbindungsbildung noch stark erhöht. Bei gleichzeitigem Aufdampfen von Zink und Arsen sahen die Kurven allgemein so aus wie hier II und III.

Der Verlauf des Brechungsindex ist wie beim As typisch für einen Halbleiter im Gebiet der Absorptionskante, der asymptotische Wert im langen Ultraroten liegt hier nur tiefer, bei 3,9.

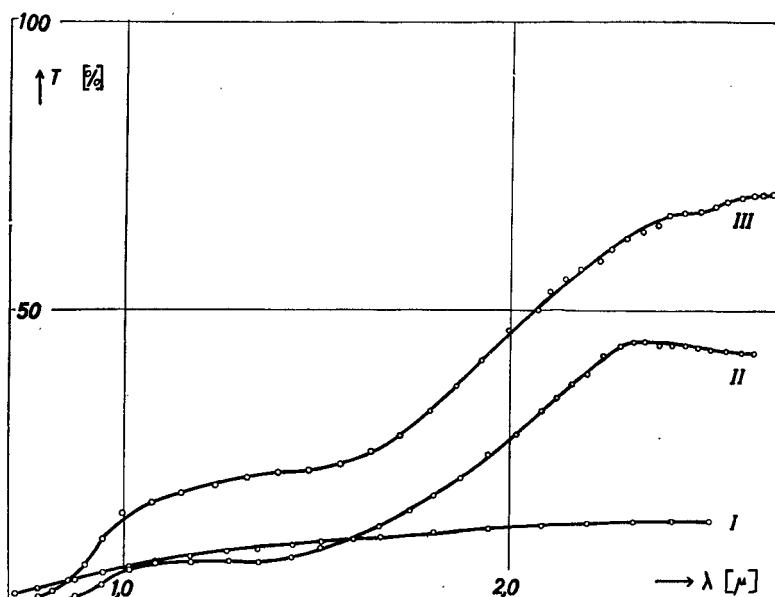


Abb. 4. Transmission einer Zn_3As_2 -Schicht von 100μ Dicke, I Zn-Schicht, II Zn-As-Schicht und III Zn-As-Schicht nach 36-stündiger Temperung

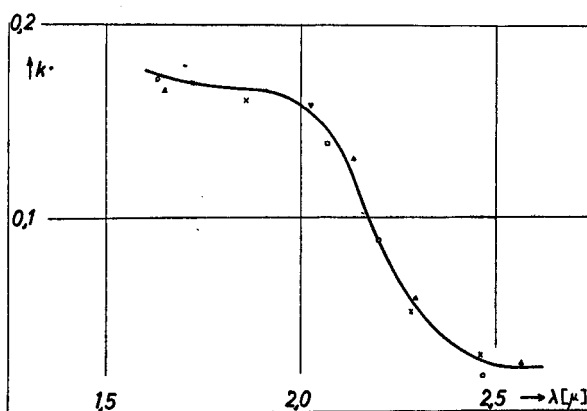


Abb. 5. Absorptionsindex von Zn_3As_2 , gemessen an Schichten von 620μ (\circ), 475μ (\times), 350μ (\triangle), 310μ (\square) und 300μ (∇) Dicke

In Abb. 5 ist der Absorptionsindex von Zn_3As_2 aufgetragen. Hier sind die Ergebnisse von fünf Schichten in einer Kurve vereinigt, dadurch erklärt sich die Streuung der Meßpunkte.

4. Bestimmung des Bandabstandes und Diskussion der Ergebnisse.

Da es noch keine Theorie der optischen Absorption in Halbleitern gibt, besteht in der Literatur eine gewisse Unsicherheit darüber, welcher Punkt in der Absorptionskante dem genauen Bandabstand entspricht. Die Absorptionskante ist keine vertikale Gerade an der Stelle des Spektrums, deren Photonenenergie dem Bandabstand entspricht, sondern abgerundet und von geringerer Steilheit. Dafür gibt es verschiedene Ursachen. Zunächst ist es möglich, daß Photonen niederer Energie Elektronen in angeregte Zustände („exciton“-Niveaus) heben. Jedes Niveau müßte eine scharfe Absorptionslinie zur Folge haben, doch werden sie durch Wechselwirkung mit dem Gitter und Störatomen verschmiert. Weiter wird die Form der Kante durch die Absorption in Atomen an Oberflächen oder Korngrenzen, deren Elektronen andere Energiezustände haben, beeinflußt. Schließlich ist der direkte Übergang vom oberen Rand des Valenzbandes zum unteren Rand des Leitungsbandes nach den Auswahlregeln, die für optische Übergänge gelten, sogar verboten und nur in gewissem Maße bei Anwesenheit von Störstellen und durch Gitterschwingungen möglich [10]. Diese Einflüsse lassen sich bisher nicht trennen und theoretisch erfassen.

Vielfach erfolgt die Bestimmung über die Absorptionskonstante K , die mit dem Absorptionsindex k über $K = \frac{4\pi}{\lambda} k$ zusammenhängt. Im Gebiet

der Grundgitterabsorption ist K von der Größenordnung 10^5 bis 10^6 mm^{-1} und fällt dann in der Kante um 5 bis 6 Zehnerpotenzen ab. Der Vergleich mit den durch viele Messungen gesicherten Werten von Ge und Si legt es nahe, wie *Piper* [11] die Grenzwellenlänge an der Stelle anzunehmen, an der $K = 1 \text{ mm}^{-1}$ ist. Bei Annahme dieses Wertes ergeben sich aus den Meßergebnissen der einzelnen Schichten die folgenden Werte:

As			Zn ₃ As ₂		
	$d \text{ [m}\mu\text{]}$	$\lambda_g \text{ [}\mu\text{]}$		$d \text{ [m}\mu\text{]}$	$\lambda_g \text{ [}\mu\text{]}$
1		1,11	1 a	120	2,55
2	220	1,15	b	105	2,47
3	120	1,08	c	90	2,38
4	160	1,14	2	115	2,32
5	160	1,12	3	475	2,35
6	365	1,25	4 a	610	2,54
7	270	1,22	b	580	2,50
8	260	1,25	5	310	2,39

Die Mittelwerte dieser Ergebnisse sind beim As $1,16 \mu \pm 1,07 \text{ eV}$, beim Zn₃As₂ $2,44 \mu \pm 0,51 \text{ eV}$. Die Ergebnisse an den Arsenschichten unter 200 m μ Dicke schwanken um $1,11 \mu \pm 1,11 \text{ eV}$. Die Gründe für dieses abweichende Verhalten können in dem relativ stärkeren Einfluß der Unterlage auf die Atome der Schicht und auch in einem höheren Ordnungszustand der ersten Atomlagen zu suchen sein.

Der Vergleich der Ergebnisse mit den Messungen anderer Autoren wird beim As durch die Polymorphie erschwert. Von *Moss* [12] wird bei seinen Untersuchungen an dünnen As-Schichten angenommen, daß das aufgedampfte

As amorph ist. Für den asymptotischen Wert des Brechungsindex findet er $n_0 = 3,6$ im Vergleich zu unserem Wert von 5,07 am rhomboedrischen Arsen. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien mit 1,20 eV (Moss) und 1,04 eV aus Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven von Suhrmann und Berndt [13] ist dagegen gut. Sie beruht wahrscheinlich darauf, daß sich beide As-Modifikationen nur hinsichtlich ihres Verteilungsgrades unterscheiden und auch im „amorphen“ As eine kristalline Rohordnung vorliegt und nur die Packungsdichte wesentlich kleiner ist als beim kristallinen As, so daß die großen Unterschiede in den n -Werten auftreten [14]. Ein Vergleich der Werte von n_0/ρ [0,80 (Moss) und 0,89 cm³/g] bestärkt diese Vermutungen.

Am Zn₃As₂ liegen in der Literatur noch keine Messungen vor, der Wert für den Bandabstand (0,51 eV) liegt nahe an dem für Cd₃As₂ (0,62 eV), was gemäß der Isomorphie der beiden Verbindungen und dem geringen Unterschied der Ionenradien von Zn und Cd zu erwarten war. Hingegen ist es etwas befremdlich, daß der Bandabstand von Cd₃As₂ größer ist als der von Zn₃As₂, obwohl sein Schmelzpunkt (721 °C) fast 300° tiefer liegt. Eine Deutungsmöglichkeit wird durch die Unterschiede in den Elektronegativitäten des Cd und Zn im Vergleich zum As gegeben. Danach sollte Cd₃As₂ tiefere Potentialmulden, d. h. einen größeren Bandabstand haben als Zn₃As₂.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. E. Justi für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut für technische Physik und seine finanzielle Unterstützung herzlichst danken. Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von apparativen Hilfsmitteln im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Festkörperphysik“.

Literatur

- [1] de Boer, I. H., und van Geel, W. Ch., *Physica* 2 (1935), S. 286.
- [2] Harbeke, G., Diplomarbeit, Braunschweig 1955.
- [3] Kossel, W., *Gött. Nachr.* 135, 1927.
- [4] Stranski, I. N., *Z. phys. Chem.* 136 (1928), S. 259.
- [5] Bradley, I., *Phil. Mag.* 47 (1924), S. 657.
- [6] v. Stackelberg, M., und Paulus, R., *Z. phys. Chem. B* 28 (1935), S. 427.
- [7] Soezima, Y. J., *Journ. Sc. Res. Inst. Tokyo* 44 (1949), S. 68.
- [8] Silverman, S. J., und Levinstein, H., *Phys. Rev.* 94 (1954), S. 871.
- [9] Meyer, H., *Physik dünner Schichten*, Stuttgart 1950.
- [10] Cheeseman, I. C., *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952), S. 25.
- [11] Piper, W. W., *Phys. Rev.* 92 (1953), S. 23.
- [12] Moss, T. S., *Photoconductivity in the elements*, London 1952.
- [13] Suhrmann, R., und Berndt, W., *Z. Phys.* 115 (1940), S. 17.
- [14] Richter, H., und Breitting, G., *Z. Naturforsch.* 6a (1951), S. 721.